

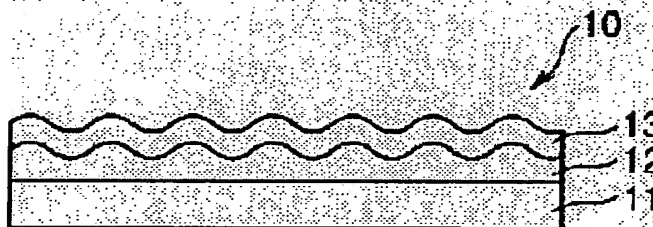
**ANTIREFLECTING MATERIAL AND POLARISING FILM USING THE SAME**

**Patent number:** JP2002006109  
**Publication date:** 2002-01-09  
**Inventor:** OISHI KAZUYA; MURATA TSUTOMU  
**Applicant:** TOMOEGAWA PAPER CO LTD  
**Classification:**  
- international: G02B1/11; B32B7/02; G02B5/30; G02F1/1335  
- european:  
**Application number:** JP20010107472 20010405  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP2002006109**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an antireflecting material which shows the excellence in glare-proof, antireflection and durability and is imparted an antistatic characteristic while keeping these characteristics, and a polarising film using the antireflecting material.

**SOLUTION:** A glare-proof layer is set on one side of a transparent base body directly or through another layer, and a low reflection layer possessing a lower refractive index than that of the glare-proof layer is set on the surface of this glare-proof layer, and moreover, a surface hydrophilic treatment is applied on this outermost surface and thus the antireflecting material is manufactured.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-6109

(P2002-6109A)

(43) 公開日 平成14年1月9日 (2002.1.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト(参考)	
G 0 2 B 1/11		B 3 2 B 7/02	1 0 3	2 H 0 4 9
B 3 2 B 7/02	1 0 3	G 0 2 B 5/30		2 H 0 9 1
G 0 2 B 5/30		G 0 2 F 1/1335	5 1 0	2 K 0 0 9
G 0 2 F 1/1335	5 1 0	G 0 2 B 1/10	A	4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-107472(P2001-107472)

(22) 出願日 平成13年4月5日 (2001.4.5)

(31) 優先権主張番号 特願2000-106047(P2000-106047)

(32) 優先日 平成12年4月7日 (2000.4.7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72) 発明者 大石 和也

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所情報メディア事業部内

(72) 発明者 村田 力

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所情報メディア事業部内

(74) 代理人 100096884

弁理士 末成 幹生

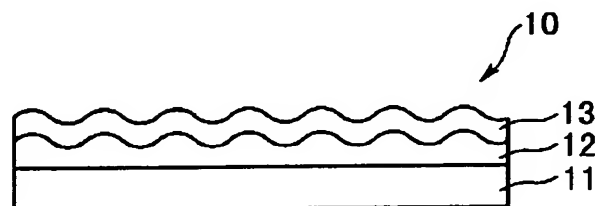
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止材料およびそれを用いた偏光フィルム

(57) 【要約】

【課題】 優れた防眩性、反射防止性、および耐久性を示し、これらの特性を保持しつつ帯電防止性を付与した反射防止材料およびそれを用いた偏光フィルムを提供する。

【解決手段】 透明基体の片面に、直接あるいは他の層を介して防眩層を設け、この防眩層の表面に防眩層の屈折率よりも低い屈折率を有する低反射層を設け、さらに、この最表面に表面親水処理を施して反射防止材料を製造する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基体の片面に、直接あるいは他の層を介して防眩層を設け、この防眩層の表面に防眩層の屈折率よりも低い屈折率を有する低反射層を設けた反射防止材料であって、該反射防止材料の低反射層側の最表面に表面親水処理を施したことを特徴とする反射防止材料。

【請求項2】 前記表面親水処理は、コロナ処理であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止材料。

【請求項3】 前記低反射層は、少なくとも含フッ素材料からなることを特徴とする請求項1または2に記載の反射防止材料。

【請求項4】 透明基体の片面に、直接あるいは他の層を介して防眩層を設け、この防眩層の表面に防眩層の屈折率よりも低い屈折率を有する低反射層を設けた反射防止材料であって、該反射防止材料の低反射層側の最表面の水との接触角が $85^{\circ}$ 以下であることを特徴とする反射防止材料。

【請求項5】 前記水との接触角は、 $10\sim 75^{\circ}$ であることを特徴とする請求項4に記載の反射防止材料。

【請求項6】 前記低反射層は、少なくとも含フッ素材料からなることを特徴とする請求項4または5に記載の反射防止材料。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の反射防止材料の透明基体の防眩層および低反射層が設けられていない他方の面に、偏光基体を介して保護材を積層したことを特徴とする偏光フィルム。

【請求項8】 透明基体の片面に、直接あるいは他の層を介して防眩層を設け、次に、該防眩層の表面に防眩層の屈折率よりも低い屈折率を有する低反射層を設けた後、該低反射層の表面を親水処理したことを特徴とする反射防止材料の製造方法。

【請求項9】 前記親水処理は、コロナ処理であることを特徴とする請求項8に記載の反射防止材料の製造方法。

【請求項10】 前記低反射層は、少なくとも含フッ素材料からなることを特徴とする請求項8または9に記載の反射防止材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液晶ディスプレイ(LCD)、プラズマディスプレイ(PDP)、CRT、EL等の画像表示体等に好適に用いられ、特に、防眩性、反射防止性、帯電防止性に優れた反射防止材料およびそれを用いた偏光フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 上記LCD、PDP、CRT、EL等によって代表される画像表示装置(以下、これを「ディスプレイ」と称する)は、テレビやコンピュータをはじめとして様々な分野で繁用されており、目覚ましい発展を遂げ

ている。特にLCDは、薄く、軽量で、かつ汎用性に富むディスプレイとして、ラップトップ型のパーソナルコンピュータやワードプロセッサ、携帯電話、PHS、その他各種携帯端末用としての普及が著しい。

【0003】 一般にLCDは、図3に示すように、多層積層体である液晶表示パネル30の背面(図3で下面)にバックライト40が配された構成となっている。液晶表示パネル30は、TFTガラス基板31の表面側(図3で上側)に液晶セル32、反射防止層付き偏光フィルム33が順次積層され、TFTガラス基板31の背面側に低反射層のない偏光フィルム34が積層された構成となっている。各偏光フィルム33、34は、PVA(ポリビニルアルコール)フィルム等からなる偏光材35の表面および背面に、TAC(トリアセチルセルロース)等からなる透明基材36および保護層37がそれぞれ積層された積層体が基本構成となっており、低反射層付き偏光フィルム33は、この積層体の表面に、防眩層38、低反射層39が順次積層されている。防眩層38には、例えばアクリル系化合物を主剤とする紫外線硬化型樹脂塗料が用いられ、低反射層39には、例えばフッ素系の樹脂塗料が用いられる。

【0004】 また、このようなディスプレイにおいては、表面に発生する静電気によりホコリ等の汚れが付着してしまうといった問題を有していた。このディスプレイ表面での静電気を防止する方法としては、具体的には、上記構成のディスプレイにおいて、①防眩層を形成する材料として、帯電防止効果を有する導電性の材料を用いる、②防眩層中に導電性フィラーを含有させる、③低反射層を形成する材料として、導電性材料を用いる等が挙げられる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の①の方法では、帯電性の改善はなされるものの、表面硬度の低下や透明基材であるけん化処理TACとの密着不良といった物理的特性上の問題を生じ、上記②の方法では、防眩層の濁度の上昇や透過率の減少等といった光学特性上の問題を生じてしまう。また、上記③の方法においても、帯電性の改善に反して、低反射特性の消失および表面硬度の低下を生じてしまうことから実用上問題を有するものであった。

【0006】 したがって、本発明は、従来技術における上記した実情に鑑みてなされたもので、優れた防眩性、反射防止性、および耐久性を示すことは勿論のこと、これらの特性を保持しつつ帯電防止性を付与した反射防止材料を提供することを目的としている。また、本発明は、上記反射防止材料を使用した偏光フィルムを提供することも目的としており、これにより、特に、フルカラー液晶ディスプレイ等の性能を大幅に向上させることを目的としている。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ディスプレイ等の表面に生じる静電気を防止するために反射防止材料の最表面の帯電防止性について鋭意検討を重ねた結果、従来の優れた光学特性および物理的特性を有する反射防止材料の最表面に対して、コロナ処理等の表面親水処理を施すことにより、処理前の優れた光学特性および物理的特性を保持しつつ、帯電防止性を付与することができることを見出した。

【0008】よって、本発明の反射防止材料は、透明基体の片面に、直接あるいは他の層を介して防眩層を設け、この防眩層の表面に防眩層の屈折率よりも低い屈折率を有する低反射層を設けた反射防止材料であって、該反射防止材料の低反射層側の最表面に表面親水処理を施したことを特徴としている。以下、本発明のより好適な実施の形態について詳細に説明する。

#### 【0009】

#### 【発明の実施の形態】(1) 反射防止材料

##### A. 透明基体

本発明の反射防止材料に使用する透明基体としては、公知の透明なフィルム、ガラス等を使用することができる。その具体例としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、トリアセチルセルロース(TAC)、ポリアクリレート、ポリイミド、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、セロファン、芳香族ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール等の各種樹脂フィルムおよび石英ガラス、ソーダガラス等のガラス基材等を好適に使用することができる。PDP、LCDに用いる場合は、PET、TACが好ましい。

【0010】これら透明基体の透明性は高いもの程良好であるが、光線透過率(JIS C-6714)としては80%以上、より好ましくは90%以上がよい。また、その透明基体を小型軽量の液晶ディスプレイに用いる場合には、透明基体はフィルムであることがより好ましい。透明基体の厚さは、軽量化の観点から薄いほうが望ましいが、その生産性を考慮すると、1 $\mu$ m~5 $\mu$ mの範囲のものを使用することが好適である。

【0011】また、透明基体に、アルカリ処理、コロナ処理、プラズマ処理、フッ素処理、スパッタ処理等の表面処理や、界面活性剤、シランカップリング剤等の塗布、あるいはSi蒸着などの表面改質処理を行うことにより、防眩層と透明基体との密着性を向上させることができる。

##### 【0012】B. 防眩層

次に、本発明における防眩層について説明する。防眩層を構成する樹脂としては、放射線、熱の何れかもしくは組み合わせにより硬化する樹脂を用いることができる。放射線硬化型樹脂としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等重合性不飽和結合を有するモノマー、オリゴマ

ー、プレポリマーを適宜混合した組成物が用いられる。モノマーの例としては、スチレン、アクリル酸メチル、メチルメタクリレート、メトキシポリエチレンメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等を挙げることができる。オリゴマー、プレポリマーとしては、ポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレート、アルキッドアクリレート、メラミンアクリレート、シリコンアクリレート等のアクリレート、不飽和ポリエステル、エポキシ系化合物等を挙げることができる。これらは単独、もしくは複数混合して使用してもよい。モノマーは硬化膜の可撓性が要求される場合は少な目にし、さらに架橋密度を低くするためには、1官能、2官能のアクリレート系モノマーを使用することが好ましく、逆に、硬化膜に耐熱性、耐摩耗性、耐溶剤性等過酷な耐久性を要求される場合は、モノマーの量を増やし、3官能以上のアクリレート系モノマーを使用することが好ましい。

【0013】上記のような放射線硬化型樹脂を硬化するには、例えば紫外線、電子線、X線などの放射線を照射すればよいが、必要に応じて適宜重合開始剤を添加することができる。なお、紫外線により硬化させる場合は、光重合開始剤を添加する必要がある。光重合開始剤としては、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン等のアセトフェノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4-ベンゾイル-N,N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムプロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン類、2,4-ジエチルチオキサントン、1-クロロ-4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルベンゾイルオキサイド等を挙げることができる。これらは単独もしくは複数、混合して使用することができる。また、促進剤(増感剤)として、N,N-ジメチルパラトルイジン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等アミン系化合物を混合し、使用することもできる。光重合開始剤の含有量としては、放射線硬化型樹脂に対し、0.1~10重量%の範囲がよい。この範囲より多くても少なくとも効果が悪くなる。

【0014】本発明においては、放射線硬化型樹脂として紫外線により硬化するエポキシ系化合物を用い、かつ、光重合開始剤として、カチオン重合開始剤を少なくとも含有していることが以下の理由により特に好ましい。

① 酸素阻害が少ない。

② 硬化収縮が非常に少ない。

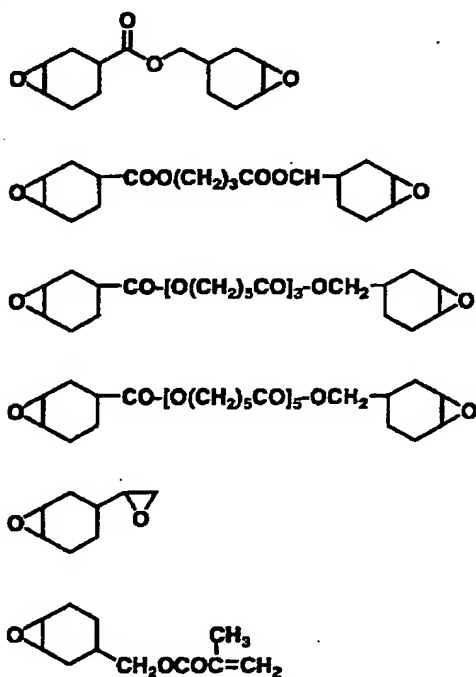
③ 透明基体への密着性に優れている。特に、透明基体の中では、偏光フィルム

に使用される密着性がほとんどないTACフィルムにも良好な密着性を示し、特に、けん化処理を施したTACとの優れた密着性が達成され、けん化処理による防眩性の低下もかかる密着性により改善されるという効果が達成される。

【0015】上記エポキシ系化合物としては、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ビスフェノールA-ジエポキシ-アクリル酸付加物等のエポキシエステルや、以下の化学式からなる脂環式エポキシ等のモノマーおよびオリゴマーを挙げることができる。

【0016】

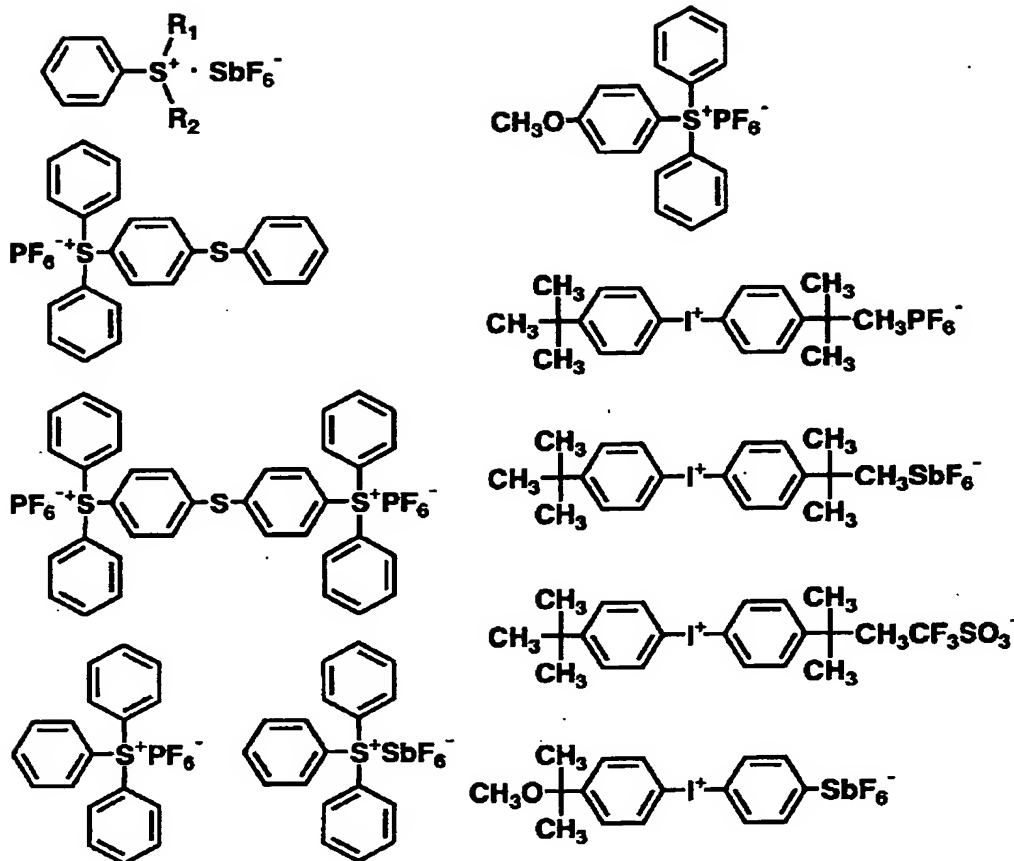
【化1】



【0017】光カチオン重合開始剤としては、以下の化学式からなる化合物を挙げることができる。下記の化学式において、 $R_1$  および  $R_2$  は炭素数1～6のアルキル基を表す。また、ベンゼン環はいずれも置換基を有していてもよく、置換基としては炭素数1～6のアルキル基、ハロゲンなどが挙げられる。なお、これら化合物は各単体で用いてもよく、複数混合で使用してもよい。

【0018】

【化2】



【0019】光カチオン重合開始剤の配合量は、主剤に対し、0.1～5.0重量%の範囲が望ましい。この配合量は0.1より少なくとも、5.0より多くても紫外線硬化は不十分である。

【0020】本発明においては、上記のように放射線硬化型樹脂として紫外線で硬化可能なエポキシ系化合物を用い、重合開始剤として光カチオン重合開始剤を用いることが好ましいが、この場合、粘度、架橋密度、耐熱性、耐薬品性など塗料および塗工膜の特性をコントロールするためには、紫外線で硬化可能なアクリル系化合物を混合することが好ましい。このようなアクリル系化合物としては、ラウリルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシアクリレート等の単官能アクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、トリメチロール

プロパン安息香酸エステル等の多官能アクリレート等のアクリル酸誘導体、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート等の単官能メタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセリンジメタクリレート等の多官能メタクリレート等のメタクリル酸誘導体、グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネート等のウレタンアクリレート等のモノマーおよびオリゴマーを挙げることができる。

【0021】上記放射線硬化型樹脂を使用した防眩層の硬化に伴う体積収縮率（下記方法より算出）は、20%以下が望ましい。体積収縮率が20%より大きくなると、透明基体がフィルムの場合はカールが著しくなり、また基材がガラス等リジットな材料系の場合は防眩層の密着性が低下する。

【0022】

【数1】体積収縮率： $D = (S - S') / S \times 100$

S：硬化前の比重

S'：硬化後の比重

(比重はJIS K-7112のB法ビクノメーター法により測定)

【0023】なお、本発明における防眩層には、放射線硬化型樹脂に対し、ハイドロキノン、p-ベンゾキノン、ト-ブチルハイドロキノン等の安定化剤(熱重合禁止剤)を添加してもよい。添加量は、放射線硬化型樹脂に対し、0.1~5.0重量%の範囲が好ましい。

【0024】防眩層に使用することのできる熱硬化型樹脂としては、フェノール樹脂、フラン樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂、ケトン・ホルムアルデヒド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アニリン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。これらは単独もしくは複数混合して使用してもよい。透明基体がプラスチックフィルムである場合は、熱硬化温度を高く設定することができない。特に、PET、TACを使用する場合には、使用する熱硬化樹脂は、100℃以下で硬化できることが望ましい。

【0025】防眩層に用いられる硬化型樹脂の透明性は高いほどよく、光線透過率(JISC-6714)としては、透明基体同様、80%以上、好ましくは90%以上が好ましい。反射防止材料の透明性は該硬化型樹脂の屈折率によって影響を受けるが、屈折率は、1.45~1.70の範囲、特に、1.5~1.65の範囲が好ましく、この範囲を越えると反射防止効果が損なわれる。

【0026】防眩層にはフィラーを含有させ、防眩層表面を粗面化することで、反射防止効果を向上させることができる。フィラーとしてはシリカ、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレー、タルク、二酸化チタン等の無機系白色顔料、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等有機系の透明または白色顔料等を挙げることができる。特に、球状で吸油性を示さない有機フィラーが好ましく、球状のフィラーを用いることによって、防眩層の表面から突出する部分がなだらかになり、油分等の汚れが付着し難くなるとともに付着した汚れを拭き易くなる。

【0027】このようなフィラーの粒子径D(JIS B9921)は、 $0.5\mu\text{m} \leq D \leq 6.0\mu\text{m}$ の範囲のものが60重量%以上、 $6.0\mu\text{m} < D \leq 10.0\mu\text{m}$ の範囲のものが20重量%未満、 $10\mu\text{m} < D \leq 15.0\mu\text{m}$ の範囲のものが5重量%以下、 $15.0\mu\text{m}$ より大きいものが1重量%以下であることが望ましい。さらに、 $15.0\mu\text{m}$ より大きい粒子は、できれば含有されない(0%)ことが好ましく、特に、 $0.5\mu\text{m} \leq D \leq 6.0\mu\text{m}$ の範囲のものが80重量%以上、 $6.0\mu\text{m} < D \leq 10.0\mu\text{m}$ の範囲のものが10重量%未満、 $10\mu\text{m} < D \leq 15.0\mu\text{m}$ の範囲のものは全く含まないことが好ましい。 $0.5\mu\text{m} \leq D \leq 6.0\mu\text{m}$ の範囲にあるフィラーの重量%と、 $6.0\mu\text{m} < D \leq 10.0\mu\text{m}$

mの範囲にあるフィラーの重量%、さらに、 $10\mu\text{m} < D \leq 15.0\mu\text{m}$ の範囲にあるフィラーの重量%が、それぞれ60%未満、20%未満、5%未満の場合は、ディスプレイの反射防止効果が悪くなり、 $6.0\mu\text{m} < D \leq 10.0\mu\text{m}$ の範囲にあるフィラーが20重量%以上もしくは、 $10\mu\text{m} < D \leq 15.0\mu\text{m}$ の範囲にあるフィラーが5重量%の場合は、ディスプレイの画像にギラツキが発生する。フィラーの配合量については、防眩層の全固形分比で、0.5~30%の範囲がよい。特に、1~15%の範囲が好ましい。配合量が0.5%以下では、反射防止効果が不十分となり、30%以上では、透明性、画像のコントラストが劣るばかりでなく、耐摩耗性や耐環境性等の耐久性が悪くなる。また、フィラーの屈折率(JIS K-7142によるB法)は、硬化型樹脂と同等であることが好ましい。フィラーの屈折率が硬化型樹脂の屈折率と異なる場合は、フィラーと樹脂界面で光が拡散し、透明性が損なわれる。硬化型樹脂と同等の屈折率を有するフィラーの例としては、有機系のフィラー、特に、架橋アクリルビーズが好適である。

【0028】架橋アクリルビーズとしては、アクリル酸およびそのエステル、メタクリル酸およびそのエステル、アクリルアミド、アクリルニトリル等のアクリル系モノマーと過硫酸等の重合開始剤、エチレングリコールジメタクリレート等の架橋剤を用い、懸濁重合法等により重合して得られる重合体および共重合体からなる架橋アクリル系ビーズが好適に使用できる。特にアクリル系のモノマーとして、メチルメタクリレートを使用した構成が好ましい。この様にして得られた架橋アクリルビーズは球状で吸油性を示さないことから、防眩層に使用した場合、優れた耐汚染性を発現できる。また、架橋アクリルビーズには、塗料の分散性を向上させるために油脂類、シランカップリング剤、金属酸化物等の有機・無機材料による表面改質を行ってもよい。

【0029】本発明において、透明基体の片面に、直接あるいは他の層を介して防眩層を設ける方法としては、上記で述べたUV硬化型樹脂中に、必要に応じて架橋アクリルビーズ等のフィラーや水あるいは有機溶剤を混合し、これをペイントシェーカー、サンドミル、パールミル、ボールミル、アトライター、ロールミル、高速インペラー分散機、ジェットミル、高速衝撃ミル、超音波分散機等によって分散して塗料またはインキとし、これをエアドクターコーティング、ブレードコーティング、ナイフコーティング、リバースコーティング、トランスファロールコーティング、グラビアロールコーティング、キスクーティング、キャストコーティング、スプレーコーティング、スロットオリフィスコーティング、カレンダーコーティング、電着コーティング、ディップコーティング、ダイコーティング等のコーティングやフレキソ印刷等の凸版印刷、ダイレクトグラビア印刷、オフセットグラビア印刷等の凹版印刷、オフセット印刷等の平版

印刷、スクリーン印刷等の孔版印刷等の印刷手法により透明基体の片面上に単層もしくは多層に分けて設け、溶媒を含んでいる場合は、熱乾燥工程を経て、放射線（紫外線の場合、光重合開始剤が必要）照射等により塗工層もしくは印刷層を硬化させることによって得る方法が挙げられる。なお、放射線が電子線による場合は、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50～1000 KeVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線の場合は、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

【0030】塗料、インクの塗工適性または印刷適性を向上させるために、必要に応じ、シリコンオイル等のレベリング剤、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、高級アルコール、ビスアミド、高級脂肪酸等の油脂、イソシアネート等の硬化剤、炭酸カルシウムやシリカゾル、合成雲母等0.1  $\mu\text{m}$ 以下の超微粒子等の添加剤を適宜使用することができる。

【0031】防眩層の厚さは、0.5～10  $\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは1～5  $\mu\text{m}$ の範囲がよい。防眩層が0.5  $\mu\text{m}$ より薄い場合は、防眩層の耐摩耗性が劣化したり、紫外線硬化型樹脂を使用した場合などに、酸素阻害による硬化不良を起こしたりする。10  $\mu\text{m}$ より厚い場合は、樹脂の硬化収縮によりカールが発生したり、防眩層にマイクロクラックが発生したり、さらに、透明基体との密着性が低下したりする。

【0032】C. 低反射層

次に本発明の低反射層は、反射防止効果を向上させるためには、低反射層の屈折率が防眩層の屈折率より低く、かつ、1.45以下であることが好ましい。これらの特徴を有する材料としては、例えばLiF（屈折率 $n=1.4$ ）、 $\text{MgF}_2$ （ $n=1.4$ ）、 $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ （ $n=1.4$ ）、 $\text{AlF}_3$ （ $n=1.4$ ）、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ （ $n=1.33$ ）等の無機材料を微粒子化し、アクリル系樹脂やエポキシ系樹脂等に含有させた無機系低反射材料、フッ素系、シリコン系の有機化合物、熱可塑性樹脂、熱硬化型樹脂、放射線硬化型樹脂等の有機低反射材料を挙げることができる。その中で、特に、フッ素系の含フッ素材料が汚れ防止の点において好ましい。また、低反射層は、臨界表面張力が20 dyne/cm以下であることが好ましい。臨界表面張力が20 dyne/cmより大きい場合は、低反射層に付着した汚れが取れにくくなる。

【0033】上記含フッ素材料としては、有機溶剤に溶解し、その取り扱いが容易であるフッ化ビニリデン系共重合体や、フルオロオレフィン/炭化水素共重合体、含フッ素エポキシ樹脂、含フッ素エポキシアクリレート、含フッ素シリコン、含フッ素アルコキシシラン、さら

に、TEFRON AF1600（デュボン社製、 $n=1.30$ ）、CYTOP（旭硝子（株）社製、 $n=1.34$ ）、17FM（三菱レーヨン（株）社製、屈折率 $n=1.35$ ）、オプスターJN-7212（日本合成ゴム（株）社製、 $n=1.40$ ）、LR201（日産化学工業（株）社製、 $n=1.38$ ）等を挙げることができる。これらは単独でも複数組み合わせ使用することも可能である。

【0034】また、2-（パーフルオロデシル）エチルメタクリレート、2-（パーフルオロ-7-メチルオクチル）エチルメタクリレート、3-（パーフルオロ-7-メチルオクチル）-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-（パーフルオロ-9-メチルデシル）エチルメタクリレート、3-（パーフルオロ-8-メチルデシル）-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の含フッ素メタクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-（パーフルオロデシル）エチルアクリレート、2-（パーフルオロ-9-メチルデシル）エチルアクリレート等の含フッ素アクリレート、3-パーフルオロデシル-1, 2-エポキシプロパン、3-（パーフルオロ-9-メチルデシル）-1, 2-エポキシプロパン等のエポキシイド、エポキシアクリレート等の放射線硬化型の含フッ素モノマー、オリゴマー、プレポリマー等を挙げることができる。これらは単独もしくは複数種類混合して使用することも可能である。

【0035】さらに、5～30 nmのシリカ超微粒子を水もしくは有機溶剤に分散したゾルとフッ素系の皮膜形成剤を混合した低反射材料を使用することもできる。5～30 nmのシリカ超微粒子を水もしくは有機溶剤に分散したゾルは、ケイ酸アルカリ塩中のアルカリ金属イオンをイオン交換等で脱アルカリする方法や、ケイ酸アルカリ塩を鉍酸で中和する方法等で知られた活性ケイ酸を縮合して得られる公知のシリカゾル、アルコキシシランを有機溶媒中で塩基性触媒の存在下に加水分解と縮合することにより得られる公知のシリカゾル、さらには上記の水性シリカゾル中の水を蒸留法等により有機溶剤に置換することにより得られる有機溶剤系のシリカゾル（オルガノシリカゾル）が用いられる。これらのシリカゾルは水系および有機溶剤系のどちらでも使用することができる。有機溶剤系シリカゾルの製造に際し、完全に水を有機溶剤に置換する必要はない。上記シリカゾルは、 $\text{SiO}_2$ として0.5～50重量%濃度の固形分を含有する。シリカゾル中のシリカ超微粒子の構造は、球状、針状、板状等様々なものが使用可能である。

【0036】また、皮膜形成剤としては、アルコキシシラン、金属アルコキシドや金属塩の加水分解物や、ポリシロキサンをフッ素変性したものなどを用いることができる。上記のような皮膜形成剤のなかでも、特にフッ素化合物を用いることにより、低反射層の臨界表面張力が



低下して油分の付着を抑制することができるので好ましい。本発明の低反射層は、上記で述べた材料を例えば溶剤で希釈し、スピンコーター、ロールコーター、印刷等の方法で防眩層上に設けて乾燥後、熱や放射線（紫外線の場合は上述の光重合開始剤を使用する）等により硬化させることによって得ることができる。放射線硬化型の含フッ素モノマー、オリゴマー、プレポリマーは耐汚染性には優れているが、濡れ性が悪いので、組成によっては防眩層上で低反射層をはじくという問題や、低反射層が防眩層から剥がれるという問題が生じるおそれがあるため、防眩層に使用する前述の放射線硬化型樹脂として説明した、アクリロイル系、メタクリロイル系、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等重合性不飽和結合を有するモノマー、オリゴマー、プレポリマーを適宜混合し、使用することが望ましい。なお、熱によるダメージを受けやすいPET、TAC等のプラスチックフィルムを透明基体を使用する場合は、これら低反射層の材料としては、放射線硬化型樹脂を選択することが好ましい。

【0037】低反射層の塗料、インクの塗工適性または印刷適性を向上させるために、必要に応じ、防眩層同様、シリコンオイル等のレベリング剤、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、高級アルコール、ビスアマイド、高級脂肪酸等の油脂、イソシアネート等の硬化剤、炭酸カルシウムやシリカゾル、合成雲母等 $0.05\mu\text{m}$ 以下の超微粒子等の添加剤を適宜使用することができる。

【0038】低反射層が良好な反射防止機能を発揮するための厚さについては、公知の計算式で算出することができる。公知の文献（サイエンスライブラリ、物理学9「光学」70～72頁）によれば、入射光が低反射層に垂直に入射する場合に、低反射層が光を反射せず、かつ100%透過するための条件は次の関係式を満たせばよいとされている。なお、式中 $N_0$ は低反射層の屈折率、 $N_1$ は防眩層の屈折率、 $h$ は低反射層の厚さ、 $\lambda_0$ は光の波長を示す。

【0039】

$$\text{【数2】 } N_0 = N_1 \quad (1)$$

$$N_0 h = \lambda_0 / 4 \quad (2)$$

【0040】上記(1)式によれば、光の反射を100%防止するためには、低反射層の屈折率が下層（防眩層）の屈折率の平方根になるような材料を選択すればよいことが分かる。ただし、実際は、この数式を完全に満たす材料は見出し難く、限りなく近い材料を選択することになる。上記(2)式では(1)式で選択した低反射層の屈折率と、光の波長から低反射層の反射防止膜としての最適厚さが計算される。たとえば、防眩層、低反射層の屈折率をそれぞれ1.50、1.38、光の波長を550nm（視感度の基準）とし、これらの値を上記(2)式に代入すると、低反射層の厚さは $0.1\mu\text{m}$ 前

後の光学膜厚、好ましくは $0.1 \pm 0.01\mu\text{m}$ の範囲が最適であると計算される。

【0041】このようにして作製した本発明の反射防止材料のJIS K7105によるHAZE値は、3～30の範囲、特に好ましくは5～15の範囲であることがよい。この場合、この値が3未満では、光拡散の効果が少なくそれ程大きな反射防止効果を得ることができない。一方、HAZE値が30を超えると、画像コントラストが悪く視認性不良となり、ディスプレイとしての機能低下を招くことから好ましくない。なお、HAZE値とは、曇価を意味するものであり、積分球式光線透過率測定装置を用いて、拡散透過率(Hd%)と全光線透過率(Ht%)を測定し、下記式にて算出する。

【0042】

$$\text{【数3】 } \text{HAZE値} = Hd / Ht \times 100$$

【0043】(2) 反射防止材料の表面親水化処理  
本発明の反射防止材料は、ディスプレイ表面に生じる静電気によりホコリ等の汚れが付着するのを防止するため、反射防止材料の最表面に対して表面親水処理を施すことを最大の特徴としている。本発明によれば、帯電防止材料または導電性フィラーを含有させた帯電防止層を設ける必要がなく、さらに、光学特性および物理的特性に優れた従来の反射防止材料に対しても容易に帯電防止性を付与することができることから、生産的および経済的に優れた反射防止材料を提供することができる。

【0044】この表面親水処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、けん化処理等が挙げられるが、これらの中では、良好な親水性を付与でき、さらに最も実用的な方法であることから、コロナ処理が特に好ましい。良好な帯電防止性を発揮するためには、最表面の減衰半減期が500秒以下、特に300秒以下となるように表面親水処理を施すことが好ましい。また、表面親水処理された最表面は、水との接触角が $85^\circ$ 以下であり、好ましくは $75 \sim 10^\circ$ であり、特に $65 \sim 20^\circ$ が好適である。水との接触角が $85^\circ$ より大きいと十分な帯電防止性が得られないおそれがあり、接触角が $10^\circ$ 未満に小さくなると、指紋が付着しやすく、また拭き取り難くなり、耐指紋性が悪くなるなど、ディスプレイ表面の汚れの問題を生じるおそれがある。

【0045】表面親水処理としてコロナ処理を施す際のコロナ放電量は、 $40 \sim 200 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ であることが好ましい。この場合、 $40 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ 未満では、良好な帯電防止性が得られず、逆に、 $200 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ を超えて大きいと、上記の接触角が小さすぎる場合と同様に表面に汚れが生じ易くなったり、処理時に表面の破壊などを生じてしまうという問題がある。

【0046】(3) 偏光フィルム

A. 偏光フィルム-1

上記構成の反射防止材料をフィルム状の偏光基体の片面に設けることにより、偏光フィルムを構成することがで

きる。ここで、偏光基体は、透明フィルムを形成できる材料で構成され、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニレン等が使用できる。そして、このような材料を延伸させてフィルム化することにより偏光基体を得ることができる。例えば、2色性素子として沃素または染料を吸着させたポリビニルアルコールを一軸延伸して得られたポリビニルアルコール (PVA) フィルムを用いることが好ましい。偏光基体は10~80 $\mu$ mの厚みを有するものが使用される。

#### 【0047】B. 偏光フィルム-2

本発明の他の偏光フィルムは、上記フィルム状の偏光基体の片面に、反射防止機能を有する防眩層、低反射層を順次設けた透明基体からなる第1の保護材 (上記(1)の反射防止材料に相当) を設け、他面に第2の保護材を設けた積層構成を有する。具体的には、PVAフィルムを一軸方向に3~4倍程度延伸し、高次の沃素イオン中に延伸したPVAフィルムを含浸させることにより得られた偏光基体の両側にポリエステル系接着剤、ポリアクリル系接着剤、ポリウレタン系接着剤、ポリ酢酸ビニル系接着剤等により、第1および第2の保護材をラミネートした構造を有するものが好ましい。

【0048】上記で得られるPVAフィルムは、強度等が不足しており、裂け易く、湿度変化に対して収縮率が大きいという欠点を有していることから、偏光基体の両側に保護材がラミネートされる。この第1の保護材に用いられる透明基体および第2の保護材としては、透明な高分子化合物のフィルム、例えば、トリアセチルセルロース等のセルロース系フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム等が使用される。その中でも特にトリアセチルセルロースが好ましい。該フィルムの厚さは10~2000 $\mu$ mが好ましい。また、これらのフィルムには特にほう酸等のゲル化剤を使用したリ、熱処理やホルマール化を行うことによって、フィルムの耐水性を向上させることが好ましい。また、偏光基体との密着性を向上させるために、偏光基体との接着面の表面エネルギーが50dyne/cm以上になるように、けん化処理やコロナ処理等の表面処理を行うことが好ましい。

【0049】以下、図面を用いて本発明の反射防止材料と偏光フィルムをさらに詳細に説明する。図1は、本発明の反射防止材料の構成を示す概略断面図であり、反射防止材料10は、透明基体11の片面上に防眩層12が形成され、さらに、この防眩層12の表面に低反射層13が形成されている。

【0050】図2は、本発明の偏光フィルムの構成を示す概略断面図であり、偏光フィルム20は、透明基体24上に防眩層25および低反射層26を有する第1の保護材23、すなわち反射防止材料が、偏光基体22の片面に、さらに他の面に第2の保護材21が形成されている。

【0051】図3は本発明の反射防止材料により防眩性を改善した液晶表示パネル30の構成を示すものである。この液晶表示パネル30は、背面 (図3で下面) にバックライト40が配され、TFTガラス基板31の表面側 (図3で上側) に液晶セル32、反射防止層付き偏光フィルム33が順次積層され、TFTガラス基板31の背面側に低反射層のない偏光フィルム34が積層された構成となっている。

【0052】液晶セル32には、例えば、ツイステッドネマチック (TN) 液晶セルなどが使用可能である。TN液晶セルは、所望のパターンからなる透明電極付きの2枚のガラス基盤の透明電極面上に、ポリイミドの溶液を塗布して配向膜を形成し、これをラビング操作により配向させ、その後、この基板間にネマチック液晶を注入し、ガラス基盤周辺部をエポキシ樹脂等で封着することにより形成される。このネマチック液晶は、配向膜の作用により90°捻れ配向する。

【0053】各偏光フィルム33、34は、偏光材35の表面および背面に、透明基材36および保護層37がそれぞれ積層された積層体が基本構成となっており、低反射層付き偏光フィルム33は、この積層体の表面に、防眩層38、低反射層39が順次積層されている。この偏光フィルム33、34は、偏光角度が互いに90°捻れるように、TFTガラス基板31および液晶セル32を挟む構成となっている。

【0054】上記TN液晶表示パネル30の透明電極に駆動信号を印加すると信号が印加された電極間には電界が発生する。その際、液晶分子の持つ電子的異方性により、液晶分子の長軸が電界方向と平行になるため、液晶分子による光の旋光性が失われることとなり、その結果、液晶パネルには光が透過しない状態となる。画像の表示はこの時の光透過の差に基づくコントラストにより視覚情報として認識される。上記液晶表示体においては、バックライト40の光を液晶パネル30に透過させ、光の透過する部分と透過しない部分にコントラストを持たせることにより画像表示を可能とするものである。

#### 【0055】

【実施例】本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。なお、以下の説明において「部」は「重量部」を意味するものとする。

<実施例1>まず、架橋アクリルビーズとトルエンの混合物をサンドミルにて30分間分散することによって得られた下記分散液と、下記ベース塗料をディスパーにて15分間攪拌、混合した塗料を、膜厚80 $\mu$ m、透過率92%からなる透明基体であるトリアセチルセルロース (商品名: 富士タックUVD80、富士写真フィルム社製、屈折率1.49) の片面上に、リバースコーティング方式にて塗布し、100℃で2分間乾燥後、出力120W/cmの集光型高圧水銀灯1灯を用いて、照射距離

(ランプ中心から塗工面までの距離) 10 cm、処理速度(塗工基体側の水銀灯に対する速度) 5 m/分で紫外線照射を行い、塗工膜を硬化させた。このようにして、厚さ1.7  $\mu$ m、屈折率1.53の防眩層を形成した。その後、含フッ素シリカゾル(商品名: LR201、日産化学工業(株)社製、(全固形分濃度: 4%、溶媒: エタノール/ブチルセロソルブ=50/50)を上記防

眩層上にスピンコーティングにより塗布し、100℃で1分間乾燥後、120℃で6時間熱キュアーし、厚さ0.1  $\mu$ m、屈折率1.38、臨界面張力11 dyne/cmの低反射層を形成し、HAZE値10.5、反射率1.4%の本発明の反射防止フィルムを得た。  
【0056】

〔分散液の配合〕

・架橋アクリルビーズ

(商品名: MX150、粒径1.5 $\pm$ 0.5  $\mu$ m、綜研化学社製) 9部

・トルエン

210部

〔ベース塗料の配合〕

・アクリル系化合物

ジベンタエリスリトールトリアクリレート

45部

・エポキシ系化合物

(商品名: セロキサイト2021、ダイセル化学工業社製)

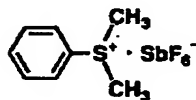
45部

・下記化学式の光カチオン重合開始剤

2部

【0057】

【化3】



・イソプロピルアルコール

5部

【0059】次に、この反射防止フィルムに対して、内圧送風式片面処理フレームのコロナ放電表面処理装置(商品名: AGI-021型、春日電機社製、(放電電極部: 10t $\times$ 900mmの5型電極 $\times$ 6本、1極=12山、処理ロール: 187 $\phi$  $\times$ 195 $\phi$  $\times$ 1050mm))により、処理出力: 400W、処理スピード: 10m/分でコロナ処理を行い、本発明の実施例1の反射

防止フィルムを得た。

【0060】<実施例2~4>表面親水処理における処理出力を下記表1に記載の出力に変更した以外は実施例1と同様にして、本発明の実施例2~4の反射防止フィルムを得た。

【0061】

【表1】

	処理出力 (W)	コロナ放電量 (W $\cdot$ min/m <sup>2</sup> )
実施例1	400	44.4
実施例2	800	88.9
実施例3	1200	133.3
実施例4	1600	177.8
比較例1	0	0

【0062】<比較例1>実施例1の表面親水処理を行わなかった反射防止フィルムを、比較例1として得た。

【0063】上記のようにして得られた実施例1~4および比較例1の反射防止フィルムを用い、コロナ処理から12時間経過後に、表面の水との接触角、表面抵抗値、減衰半減期、帯電防止性、5度正反射率、および鉛筆硬度を下記方法により測定、評価した。

【0064】(1) 接触角

反射防止フィルムの最表面に水滴を滴下し、接触角計(商品名: エルマG-I型接触計、エルマ社製)を使用して、接触角を測定した。

【0065】(2) 表面抵抗値

高抵抗率計(商品名: ハイレスタ・アップ、三菱化学社

製)を使用して表面抵抗値を測定した。

【0066】(3) 減衰半減期

スタティック・オネストメーター(シンド静電気社製)を使用し、JIS L1094に従って、減衰半減期を測定した。

【0067】(4) 帯電防止性1

まず、反射防止フィルムの最表面をポリエステル製布で擦り帯電させた。5分後、タバコの灰の入った灰皿にこの帯電させた面を近づけ、灰の付着を観察し、帯電防止性の評価を行った。灰の付着がない場合を○、付着がある場合を×とした。

【0068】(5) 帯電防止性2

反射防止フィルムの表面上に印刷用紙をのせ、この印刷

用紙の端部を持ち、用紙の自重でフィルム面と20回擦り合わせた後、フィルムを床に対して垂直に垂らした際の用紙の落下を観察し、帯電防止性の評価を行った。用紙が落下した場合を○（摩擦帯電なし）、落下しない場合を×（摩擦帯電あり）とした。

【0069】(6) 5度正反射率

反射率は、分光光度計（商品名：UV3100、島津製作所社製）を使用し、波長領域400～700nmの範囲の5°の正反射を測定し、JIS Z8701に従っ

て視感度補正したY値で表した。なお、測定は非測定面を黒マジックで完全に黒塗りして行った。

【0070】(7) 鉛筆硬度

鉛筆硬度計（ヨシミツ精機社製）を使用し、JIS K 5400に従って、鉛筆硬度を測定した。以上の評価結果を表2に示す。

【0071】

【表2】

	接触角 (度)	表面抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	減衰半減期 (秒)	帯電防止性1	帯電防止性2	5度正反射率	鉛筆硬度
実施例1	37	$5.0 \times 10^{13}$	300	○	○	1.16	2H
実施例2	27	$4.0 \times 10^{13}$	250	○	○	1.19	2H
実施例3	24	$9.0 \times 10^{12}$	200	○	○	1.15	2H
実施例4	23	$2.0 \times 10^{12}$	150	○	○	1.12	2H
比較例1	110	$\geq 10^{14}$	700	×	×	1.20	2H

【0072】表2の結果から明らかなように、従来の反射防止フィルムである比較例1では、帯電防止性に問題を有しているが、本発明の反射防止フィルムによれば、5度正反射率および鉛筆硬度を良好に保持したまま、優れた帯電防止性を発揮することが示された。

【0073】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、従来の優れた光学特性および物理的特性を発揮する反射防止材料に表面親水処理を行うことにより、これらの優れた特性を保持したまま帯電防止性を改善することができ、ほこり等の付着を防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の反射防止材料の構成を示す概略断面図である。

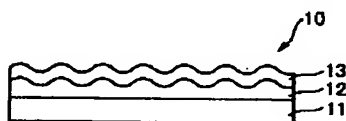
【図2】 本発明の反射防止材料を使用した偏光フィルムの構成を示す概略断面図である。

【図3】 反射防止材料を使用した偏光フィルムを具備する液晶表示体の構成を示す概略断面図である。

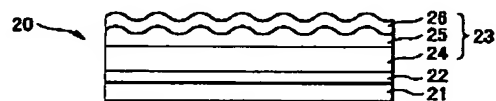
【符号の説明】

10…反射防止材料、11…透明基体、12…防眩層、13…低反射層、20…偏光フィルム、21…第2の保護材、22…偏光基体、23…第1の保護材、24…透明基体、25…防眩層、26…低反射層、30…液晶パネル、31…TFTガラス基板、32…液晶セル、33、34…偏光フィルム、35…偏光材、36…透明基材、37…保護層、38…防眩層、39…低反射層、40…バックライト。

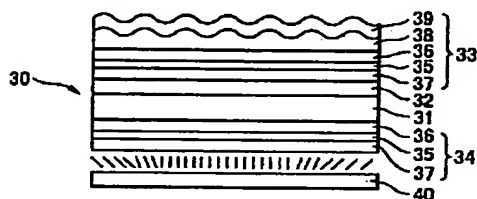
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H049 BA02 BB65 BB68 BC01 BC22  
2H091 FA07 FA08 FA37 FD06 FD14  
FD15 FD16 FD17 LA03 LA07  
LA16  
2K009 AA02 CC02 CC26 CC42 DD17  
EE00 EE02  
4F100 AJ06E AK17C AK25 AK53  
AR00B AR00E AS00E BA10A  
BA10D BA10E BA25 DE01  
EH46 EH462 EJ08 EJ082  
EJ54 EJ54C EJ542 EJ86  
EJ862 GB41 JB05D JN01A  
JN06 JN10 JN10E JN18B  
JN18C JN18E JN30B JN30E